



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C11D 1/62, 1/60, 3/22, 3/37	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/31085 (43) Date de publication internationale: 28 août 1997 (28.08.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/00304 (22) Date de dépôt international: 19 février 1997 (19.02.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/02181 20 février 1996 (20.02.96) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHÔNE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): CHILOU, Emmanuelle [FR/FR]; 94, rue Thiers, F-92100 Boulogne-Billancourt (FR). DAVID, Claire [FR/FR]; 6, rue Friant, F-75014 Paris (FR). FLEURY, Etienne [FR/FR]; 26, rue Taillepied, F-69540 Irigny (FR). MARCHAND, Jean-Pierre [FR/FR]; 82, route de Genas, F-69003 Lyon (FR). WONG, Kenneth [FR/FR]; 41, rue du Faubourg-Saint-Denis, F-75010 Paris (FR). (74) Mandataire: FABRE, Madeleine-France; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie-Cédex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>

(54) Title: SOIL-REPELLENT AGENT AND METHOD FOR TREATING ARTICLES BASED ON WOVEN COTTON

(54) Titre: AGENT ANTISALISSURE ET PROCEDE DE TRAITEMENT DES ARTICLES A BASE DE COTON TISSE

(57) Abstract

A soil-repellent treatment method for articles based on woven cotton, wherein an amphiphilic soil-repellent agent soluble or dispersible in the treatment medium is deposited on the article during one or more washing, rinsing and/or softening or drying steps, is disclosed. Said soil-repellent agent comprises at least one unit with a function (FAd) capable of being adsorbed onto the surface of the cotton by electrostatic interaction; and at least one hydrophobic unit (MH) capable of configuring said agent at the cotton/water interface. Said unit (MH) may itself be one of the components of the unit having said function (FAd) or may be chemically bonded thereto via a hydrophilic chain. Said soil-repellent agent is added during the washing step by means of a washing composition, during the rinsing and/or softening step by means of a rinsing and/or softening composition, and during the drying step by means of an absorbent carrier. A soil-repellent agent comprising at least one unit with a cationic function (MC) capable of being adsorbed onto the surface of the cotton, and the counter-ion thereof, as well as at least one hydrophobic unit (MH) containing at least four carbon atoms chemically bonded to the unit having said cationic function (MC) via an oligomeric, polymeric or copolymeric vinyl alcohol chain, is also disclosed.

(57) Abrégé

Procédé de traitement antisalissure des articles à base de coton tissé, par dépôt sur ledit article, au cours d'une ou d'opération(s) de lavage, rinçage et/ou adoucissage ou séchage, d'un agent antisalissure amphiphile soluble ou dispersible dans le milieu de traitement, ledit agent antisalissure présentant: au moins un motif porteur d'une fonction (FAd.) susceptible de s'adsorber sur la surface du coton par interaction électrostatique; et au moins un motif à caractère hydrophobe (MH) susceptible de configurer ledit agent à l'interface coton/eau, ledit motif (MH) pouvant être lui-même un des constituants du motif porteur d'une fonction (FAd.) ou pouvant être lié chimiquement au motif porteur d'une fonction (FAd.) par l'intermédiaire d'une chaîne hydrophile, ledit agent antisalissure étant mis en oeuvre au lavage par l'intermédiaire d'une formulation de lavage, au rinçage et/ou adoucissage par l'intermédiaire d'une formulation de rinçage et/ou d'adoucissage ou au séchage par l'intermédiaire d'un support absorbant. Agent antisalissure présentant: au moins un motif porteur d'une fonction à caractère cationique (MC) susceptible de s'adsorber sur la surface du coton et son contre-ion; et au moins un motif à caractère hydrophobe (MH) contenant au moins 4 atomes de carbone lié chimiquement au motif porteur d'une fonction à caractère cationique (MC) par l'intermédiaire d'une chaîne oligomère, polymère ou copolymère de l'alcool vinylique.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

AGENT ANTISALISSURE ET PROCEDE DE TRAITEMENT DES ARTICLES A BASE DE COTON TISSE

La présente invention a pour objet un procédé de traitement anti-salissure des articles à base de coton tissé, par dépôt d'un agent anti-salissure sur ledit article au cours d'une ou d'opération(s) de lavage, rinçage et/ou adoucissage ou séchage et un agent antisalissure des articles à base de coton tissé.

Un premier objet de l'invention consiste en un procédé de traitement antisalissure des articles à base de coton tissé, par dépôt sur ledit article, au cours d'une ou d'opération(s) de lavage, rinçage et/ou adoucissage ou séchage, d'un agent antisalissure amphiphile soluble ou dispersible dans le milieu de traitement, ledit agent anti-salissure présentant

. au moins un motif porteur d'une fonction (FAd.) susceptible de s'adsorber sur la surface du coton par interaction électrostatique
. et au moins un motif à caractère hydrophobe (MH) susceptible de configurer ledit agent à l'interface coton/eau, ledit motif (MH) pouvant être lui-même un des constituants du motif porteur d'une fonction (FAd.) ou pouvant être lié chimiquement au motif porteur d'une fonction (FAd.) par l'intermédiaire d'une chaîne hydrophile, ledit agent anti-salissure étant mis en oeuvre au lavage par l'intermédiaire d'une formulation de lavage, au rinçage et/ou adoucissage par l'intermédiaire d'une formulation de rinçage et/ou d'adoucissage ou au séchage par l'intermédiaire d'un support absorbant.

Selon l'invention, ledit procédé permet de traiter contre la salissure les articles en fibres de coton tissées ; celui-ci convient également pour le traitement d'articles constitués de mélange de fibres de coton et de fibres autres, naturelles, artificielles ou synthétiques, telles que viscose, polyesters, fibres polyacryliques ..., les fibres autres que le coton pouvant représenter jusqu'à 65% du mélange de fibres.

D'une manière préférentielle, ledit motif porteur d'une fonction (FAd.) est une fonction à caractère cationique (MC) susceptible de s'adsorber sur la surface du coton et son contre-ion.

Il s'agit donc, d'une manière préférentielle, d'un procédé de traitement antisalissure des articles à base de coton tissé, par dépôt sur ledit article, au cours d'une ou d'opération(s) de lavage, rinçage et/ou adoucissage ou séchage, d'un agent antisalissure amphiphile soluble ou dispersible dans le milieu de traitement, ledit agent anti-salissure présentant

. au moins un motif porteur d'une fonction à caractère cationique (MC) susceptible de s'adsorber sur la surface du coton et son contre-ion

- . et au moins un motif à caractère hydrophobe (MH) susceptible de configurer ledit agent à l'interface coton/eau, ledit motif (MH) pouvant être lui-même un des constituants du motif porteur d'une fonction à caractère cationique (MC) par liaison chimique à l'hétéroatome du motif (MC), ou pouvant être lié chimiquement au motif porteur d'une
- 5 fonction à caractère cationique (MC) par l'intermédiaire d'une chaîne hydrophile, ledit agent anti-salissure étant mis en oeuvre au lavage par l'intermédiaire d'une formulation de lavage, au rinçage et/ou adoucissage par l'intermédiaire d'une formulation de rinçage et/ou d'adoucissage ou au séchage par l'intermédiaire d'un support absorbant.
- 10 On entend par fonction à caractère cationique (MC), toute fonction qui est soit cationique en tant que telle soit présentant un atome électrophile.
- Parmi les fonctions à caractère cationique, on peut citer les groupements ammonium, phosphonium, les groupements dérivés de bases de Lewis comme les amines primaires, secondaires ou tertiaires, les bétaines, les sultaines, les glycinates ...
- 15 On entend par motif à caractère hydrophobe (MH) susceptible de configurer l'agent antisalissure à l'interface coton/eau, tout motif qui, dans le milieu de traitement, favorise le partage de la molécule antisalissure entre l'eau et la surface de l'article à base de coton tissé.
- Ces motifs à caractère hydrophobe permettent d'augmenter, au moins localement,
- 20 l'épaisseur de la couche superficielle de charges électrostatiques sur le coton. D'une manière préférentielle, ces motifs à caractère hydrophobe sont également susceptibles d'interagir avec des composants des salissures.
- Les contre-ions susceptibles de former un sel avec lesdites fonctions cationiques, peuvent être de nature quelconque.
- 25 On peut citer les ions halogénures (Cl^- , Br^- , ...), acétate, sulfate, sulfonate, phosphate ...
- Parmi les contre-ions préférentiels, on peut citer notamment les ions Br^- et Cl^- .
- Parmi les motifs à caractère hydrophobe (MH), on peut citer les groupements hydrocarbonés, tels que alkyles, alcényles, linéaires, ramifiés ou cycliques, aryles ... contenant au moins 4 atomes de carbone, de préférence de 8 à 20 atomes de carbone.
- 30 On peut citer tout particulièrement les groupements alkyles en $\text{C}_4\text{-C}_{20}$.
- Ledit motif à caractère hydrophobe (MH) peut être lui-même un des substituant de l'hétéroatome du motif porteur d'une fonction à caractère cationique (MC), ou être lié chimiquement audit motif (MC) par l'intermédiaire d'une chaîne hydrophile.
- Parmi les chaînes hydrophiles, on peut mentionner les chaînes oligomères ou
- 35 polymères hydrophiles constituées de motifs oligomères ou polymères semblables ou différents tels que ceux dérivés des
- . polysaccharides (guar, dérivés cellulosiques, alginates, dérivés de l'amidon ...)
 - . polyoxyalkylène glycols (polyoxyéthylène glycols ...)

- . copolyesters, téréphtaliques notamment (copolymères éthylènetéréphtalate / poly(oxyéthylène)téréphtalate ...)
 - . copolyesters sulfonés, téréphtaliques notamment (copolymères dérivés des acides, anhydrides ou diesters téréphtaliques, isophtaliques, sulfoisophtaliques et d'un diol ...)
- 5 . alcools polyvinyliques et leurs copolymères
- . polymères et copolymères acryliques
 -
- portant éventuellement des fonctions hydrophiles telles que sulfonate, carboxylate, phosphate ...
- 10 Les quantités de motifs porteurs de fonctions à caractère cationique (MC) sont telles qu'elles assurent lors du traitement un accrochage suffisant de la molécule d'agent antisalissure à la surface de l'article en coton.
- Des quantités de l'ordre de 0,1 à 40 parties en poids de fonctions cationiques pour 100 parties en poids d'agent antisalissure sont généralement satisfaisantes.
- 15 Dans le cas des fonctions ammonium, celles-ci peuvent représenter de l'ordre de 0,01 à 4 gramme(s) d'azote pour 100 grammes d'agent antisalissure.
- Les quantités de motifs à caractère hydrophobes (MH) sont telles qu'elles assurent lors du traitement, à la molécule antisalissure une balance hydrophile/hydrophobe (HLB) lui permettant de se partager entre l'eau et la surface de l'article à base de coton tissé.
- 20 Une HLB supérieure à 15 est généralement satisfaisante.
- L'hydrophilie de la molécule antisalissure est telle que cette dernière puisse s'éliminer au lavage suivant en même temps que les salissures.
- Parmi les agents antisalissures amphiphiles pouvant être mis en oeuvre, on peut citer notamment des agents tensio-actifs cationiques et des oligomères ou polymères
- 25 formés d'un tronc oligomère ou polymère hydrocarboné hydrophile présentant dans sa chaîne ou en ramification des motifs porteurs d'une fonction à caractère cationique (MC) avec son contre-ion et des motifs à caractère hydrophobe (MH).
- Parmi les agents antisalissures tensio-actifs cationiques, on peut citer notamment ceux de formule
- 30
$$R^1R^2R^3R^4 N^+ X^- \quad \text{où}$$
- . R^1 , R^2 et R^3 sont semblables ou différents et représentent H ou un radical alkyle contenant moins de 4 atomes de carbone, de préférence 1 ou 2 atome(s) de carbone
 - . R^4 représente un radical alkyle contenant plus de 4 atomes de carbone, de préférence de l'ordre de 8 à 20 atomes de carbone
- 35 . X^- est un ion halogénure, bromure de préférence, acétate, sulfate ...
- On peut citer tout particulièrement les bromures de dodécyltriméthylammonium, de tétradécyltriméthylammonium, de cétyltriméthylammonium.

Parmi les agents antisalissures oligomères ou polymères, on peut citer notamment les guars alkyles cationiques, les hydroxypropylguars alkyles cationiques.

On peut également citer, à titre de produit industriel nouveau constituant un deuxième objet de l'invention, un agent antisalissure oligomère, polymère ou

5 copolymère présentant

. au moins un motif porteur d'une fonction à caractère cationique (MC) susceptible de s'adsorber sur la surface du coton et son contre-ion

. et au moins un motif à caractère hydrophobe (MH) contenant au moins 4 atomes de carbone, de préférence de 8 à 20 atomes de carbone, susceptible de configurer ledit

10 agent à l'interface coton/eau, lié chimiquement au motif porteur d'une fonction à caractère cationique (MC) par l'intermédiaire d'une chaîne hydrophile constituée par un oligomère, polymère ou copolymère de l'alcool vinylique.

D'une manière préférentielle, les fonctions à caractère cationique (MC) sont des fonctions ammonium de formule

15
$$R^1 R^2 R^3 N^+ \text{---} \quad \text{où}$$

R^1 , R^2 et R^3

. sont semblables ou différents et représentent H ou un radical alkyle contenant moins de 4 atomes de carbone, de préférence 1 ou 2 atome(s) de carbone, éventuellement substitué, notamment par une ou plusieurs fonction(s) hydroxyle(s),

20 . ou bien forment ensemble, avec l'atome d'azote N^+ , au moins un cycle aromatique ou non aromatique,

lesdites fonctions à caractère cationique (MC) étant liées chimiquement à la chaîne oligomère, polymère ou copolymère de l'alcool polyvinylique directement par liaison C-C ou indirectement par l'intermédiaire d'un groupement bivalent ou polyvalent

25 hydrocarboné contenant au moins un hétéroatome.

Parmi les fonctions à caractère cationique (MC), on peut notamment mentionner celles dérivées du chlorure ou bromure de glycidyltriméthylammonium, chlorure du chloro-1, hydroxy-2 propyl triméthylammonium.

Parmi les groupement bivalents ou polyvalents hydrocarbonés contenant au moins un

30 hétéroatome, on peut citer ceux présentant une liaison libre éther, ester, uréthane, acétal, amide ...

Parmi les contre-ions susceptibles de former un sel avec ces fonctions à caractère cationique, on peut citer les ions halogénures (Cl^- , Br^- , ...), acétate, sulfate, sulfonate, phosphate ...

35 Parmi les motifs à caractère hydrophobe (MH), on peut mentionner les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés, linéaires de préférence, contenant de 8 à 20 atomes de carbone, ceux-ci pouvant être liés chimiquement à la chaîne oligomère, polymère ou copolymère de l'alcool polyvinylique directement par liaison C-C ou indirectement par

l'intermédiaire d'un groupement bivalent ou polyvalent hydrocarboné contenant au moins un hétéroatome.

Parmi les groupement bivalents ou polyvalents hydrocarbonés contenant au moins un hétéroatome, on peut citer ceux présentant une liaison libre éther, ester, uréthane, acétal, amide ...

5 D'une manière préférentielle, ledit agent contient de l'ordre de 0,1 à 10 , de préférence de 1 à 6 motifs porteurs d'une fonction à caractère cationique (MC) pour 100 unités monomères de l'oligomère, du polymère ou du copolymère d'alcool polyvinylique, et de 0,01 à 10 , de préférence de 0,1 à 5 motifs à caractère hydrophobe (MH) pour 100
10 unités monomères du polymère ou copolymère d'alcool polyvinylique.

Parmi les oligomères, polymères et copolymères d'alcool vinylique constituant la chaîne hydrophile, on peut mentionner ceux de masse moléculaire de l'ordre de 500 à 500 000, de préférence de l'ordre de 1000 à 100 000 ; lesdits copolymères peuvent contenir jusqu'à 5% en mole d'unités dérivées d'au moins un comonomère tel que l'acétate de
15 vinyle, l'éthylène, l'anhydride maleique ...

Ledit agent antisalissure faisant l'objet de l'invention peut être obtenu par exemple par modification d'un homopolymère ou d'un copolymère de l'acétate de vinyle, au moins partiellement hydrolysé en alcool (co)polyvinylique (c'est-à-dire hydrolysé jusqu'à au moins 80%) par greffage à l'aide de composés précurseurs des motifs porteurs de
20 fonction cationique (MC) et des motifs hydrophobes (MH) ; cette modification par greffage fait intervenir des réactions de substitution (par exemple estérification, acétalisation, éthérification ...) bien connues de l'homme de l'art et décrites en particulier dans "Polyvinyl Alcohol Developments" - Ed. C. A. Finch (Wiley) - pages 183 et suivantes et 84 et suivantes.

25 Il peut également être préparé par copolymérisation radicalaire de l'acétate de vinyle et de comonomères précurseurs des motifs porteurs de fonction cationique (MC) et des motifs hydrophobes (MH) suivie d'une hydrolyse (déacétalisation). Ce type de procédé est également bien connu de l'homme de l'art et décrit dans "Polyvinyl Alcohol Developments" - Ed. C. A. Finch (Wiley).

30 Ainsi un agent antisalissure particulier peut être obtenu par modification d'un alcool polyvinylique à l'aide de (2,3-époxypropyle) chlorure de triméthylammonium suivie d'une modification à l'aide d'un alkylisocyanate.

Les quantités d'agent salissure pouvant être mises en oeuvre selon le procédé de traitement de l'invention, sont fonction de la nature de la molécule mise en oeuvre.

35 Celles-ci peuvent être de l'ordre de 0,05 à 5 gramme(s) par litre de milieu de traitement.

Selon l'invention, l'agent antisalissure peut être mis en oeuvre au cours d'une opération de lavage par l'intermédiaire d'une formulation de lavage en poudre ou liquide (composition détergente), le milieu de traitement étant constitué par le bain de lavage.

Les compositions détergentes en poudre ou liquides peuvent contenir de l'ordre de 0,02 à 20% de leur poids dudit agent antisalissure.

A côté dudit agent antisalissure, peuvent être présents d'autres additifs du type de ceux décrits ci-après :

- 5 - AGENTS TENSIO-ACTIFS, en quantités correspondant à environ 3-40% en poids par rapport à la composition détergente, agents tensio-actifs tels que agents tensio-actifs anioniques
 - . les alkylesters sulfonates de formule $R-CH(SO_3M)-COOR'$, où R représente un radical alkyle en C_8-C_{20} , de préférence en $C_{10}-C_{16}$, R' un radical alkyle en C_1-C_6 , de
 - 10 préférence en C_1-C_3 et M un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...). On peut citer tout particulièrement les méthyl ester sulfonates dont les radical R est en $C_{14}-C_{16}$;
 - 15 . les alkylsulfates de formule $ROSO_3M$, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C_5-C_{24} , de préférence en $C_{10}-C_{18}$, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 30 motifs, de préférence de 0,5 à 10 motifs OE et/ou OP ;
 - 20 . les alkylamides sulfates de formule $RCONHR'OSO_3M$ où R représente un radical alkyle en C_2-C_{22} , de préférence en C_6-C_{20} , R' un radical alkyle en C_2-C_3 , M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP ;
 - 25 . les sels d'acides gras saturés ou insaturés en C_8-C_{24} , de préférence en $C_{14}-C_{20}$, les alkylbenzènesulfonates en C_9-C_{20} , les alkylsulfonates primaires ou secondaires en C_8-C_{22} , les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés décrits dans GB-A-1 082 179, les sulfonates de paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkylphosphates, les iséthionates, les alkylsuccinamates les alkylsulfosuccinates, les
 - 30 monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les sulfates d'alkylglycosides, les polyéthoxycarboxylates
- le cation étant un métal alcalin (sodium, potassium, lithium), un reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...) ;
- 35 agents tensio-actifs non-ioniques
 - . les alkylphénols polyoxyalkylénés (polyéthoxyéthylénés, polyoxypropylénés, polyoxybutylénés) dont le substituant alkyle est en C_6-C_{12} et contenant de 5 à 25

- motifs oxyalkylènes ; à titre d'exemple, on peut citer les TRITON X-45, X-114, X-100 ou X-102 commercialisés par Rohm & Haas Cy. ;
- . les glucosamide, glucamide, glycérolamide ;
 - . les alcools aliphatiques en C₈-C₂₂ polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylènes (oxyéthylène, oxypropylène) ; à titre d'exemple, on peut citer les
- 5 TERGITOL 15-S-9, TERGITOL 24-L-6 NMW commercialisés par Union Carbide Corp., NEODOL 45-9, NEODOL 23-65, NEODOL 45-7, NEODOL 45-4 commercialisés par Shell Chemical Cy., KYRO EOB commercialisé par The Procter & Gamble Cy.
- . les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène le composé résultant de
- 10 la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, tels les PLURONIC commercialisés par BASF ;
- . les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène le composé résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec l'éthylènediamine, tels les TETRONIC commercialisés par BASF ;
- 15 . les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl C₁₀-C₁₈ diméthylamines, les oxydes d'alkoxy C₈-C₂₂ éthyl dihydroxy éthylamines ;
- . les alkylpolyglycosides décrits dans US-A-4 565 647 ;
 - . les amides d'acides gras en C₈-C₂₀
 - . les acides gras éthoxylés
- 20 . les amides gras éthoxylés
- . les amines éthoxylées
- agents tensio-actifs amphotères et zwitterioniques
- . les alkyl diméthylbétaines, les alkylamidopropyldiméthylbétaines, les alkyltriméthylsulfobétaines, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats
- 25 de protéines
- . les alkylamphoacétates ou alkylamphodiacétates dont le groupe alkyle contient de 6 à 20 atomes de carbone.
- ADJUVANTS AMELIORANT LES PROPRIETES DES AGENTS TENSIO-ACTIFS (AGENTS "BUILDERS"), en quantités correspondant à environ 5-50%, de préférence à
- 30 environ 5-30% en poids pour les formules détergentes liquides, ou à environ 10-80%, de préférence 15-50% en poids pour les formules détergentes en poudres, agents builders tels que
- adjuvants ("builders") inorganiques
- . les polyphosphates (tripolyphosphates, pyrophosphates, orthophosphates, hexamétaphosphates) de métaux alcalins, d'ammonium ou d'alcanolamines
- 35 . les tetraborates ou les précurseurs de borates
- . les silicates, en particulier ceux présentant un rapport SiO₂/Na₂O de l'ordre de 1,6/1 à 3,2/1 et les silicates lamellaires décrits dans US-A-4 664 839

- . les carbonates (bicarbonates, sesquicarbonates) alcalins ou alcalino-terreux
- . les cogranulés de silicates hydratés de métaux alcalins et de carbonates de métaux alcalins (sodium ou de potassium) riches en atomes de silicium sous forme Q2 ou Q3, décrits dans EP-A-488 868
- 5 . les aminosilicates cristallins ou amorphes de métaux alcalins (sodium, potassium) ou d'ammonium, tels que les zéolithes A, P, X ... ; la zéolithe A de taille de particules de l'ordre de 0,1-10 micromètres est préférée
- adjuvants ("builders") organiques
- . les polyphosphonates hydrosolubles (éthane 1-hydroxy-1, 1-diphosphonates, sels de
- 10 méthylène diphosphonates ...)
- . les sels hydrosolubles de polymères ou de copolymères carboxyliques ou leurs sels hydrosolubles tels que
 - . les ethers polycarboxylates (acide oxydisuccinique et ses sels, tartrate monosuccinic acide et ses sels, tartrate disuccinic acide et ses sels
- 15 . les ethers hydroxypolycarboxylates
 - . l'acide citrique et ses sels, l'acide mellitique, l'acide succinique et leurs sels
 - . les sels d'acides polyacétiques (éthylènediaminetetraacétates, nitrilotriacétates, N-(2 hydroxyéthyl)-nitrilodiacétates)
 - . les acides alkyl C5-C20 succiniques et leurs sels(2-dodécénylsuccinates, lauryl
- 20 succinates,)
 - . les esters polyacétals carboxyliques
 - . l'acide polyaspartique, l'acide polyglutamique et leurs sels
- . les polyimides dérivés de la polycondensation de l'acide aspartique et/ou de l'acide glutamique
- 25 . les dérivés polycarboxyméthylés de l'acide glutamique ou d'autres acides aminés
- AGENTS DE BLANCHIMENT, en quantités d'environ 0,1-20%, de préférence environ 1-10% en poids, éventuellement associés à des ACTIVEURS DE BLANCHIMENT, en quantités d'environ 0,1-60%, de préférence d'environ 0,5-40% en poids, agents et activateurs tels que
- 30 agents de blanchiment
 - . les perborates tels que le perborate de sodium monohydraté ou tétrahydraté
 - . les composés peroxygénés tels que le carbonate de sodium peroxyhydraté, le pyrophosphate peroxyhydraté, l'urée peroxyhydratée, le peroxyde de sodium, le persulfate de de sodium
- 35 de préférence associés à un activateur de blanchiment générant in situ dans le milieu lessiviel, un peroxyacide carboxylique ; parmi ces activateurs, on peut mentionner, la tetraacétyléthylène diamine, la tetraacétyl méthylène diamine, le tetraacétyl glycoluryl, le p-acétoxybenzène sulfonate de sodium, le pentaacétyl glucose, l'octaacétyl lactose ...

- . les acides percarboxyliques et leurs sels (appelés "percarbonates") tels que le monoperoxyphthalate de magnésium hexahydraté, le métachloroperbenzoate de magnésium, l'acide 4-nonylamino-4-oxoperoxybutyrique, l'acide 6-nonylamino-6-oxoperoxyacproique, l'acide diperoxydodécanedioique, le nonylamide de l'acide peroxysuccinique, l'acide décylidiperoxysuccinique.

Ces agents peuvent être associés à au moins un des agents anti-salissures ou anti-redéposition mentionnés ci-après.

- Peuvent également être mentionnés des agents de blanchiment non oxygénés, agissant par photoactivation en présence d'oxygène, agents tels que les phthalocyanines d'aluminium et/ou de zinc sulfonées

- AGENTS ANTI-SALISSURES autres, en quantités d'environ 0,01-10%, de préférence environ 0,1-5%, et tout particulièrement de l'ordre de 0,2-3% en poids, agents tels que

- . les dérivés cellulosiques tels que les hydroxyéthers de cellulose, la méthylcellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxypropyl méthylcellulose, l'hydroxybutyl méthylcellulose
- . les polyvinylesters greffés sur des troncs polyalkylenes tels que les polyvinylacétates greffés sur des troncs polyoxyéthylènes (EP-A-219 048)
- . les alcools polyvinyliques
- . les copolymères polyesters à base de motifs éthylène téréphtalate et/ou propylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate, avec un rapport molaire (nombre de motifs) éthylène téréphtalate et/ou propylène téréphtalate / (nombre de motifs) polyoxyéthylène téréphtalate de l'ordre de 1/10 à 10/1, de préférence de l'ordre de 1/1 à 9/1, les polyoxyéthylène téréphtalates présentant des unités polyoxyéthylène ayant un poids moléculaire de l'ordre de 300 à 5000, de préférence de l'ordre de 600 à 5000 (US-A-3 959 230, US-A-3 893 929, US-A-4 116 896, US-A-4 702 857, US-A-4 770 666) ;
- . les oligomères polyesters sulfonés obtenus par sulfonation d'un oligomère dérivé de de l'alcool allylique éthoxylé, du diméthyltéréphtalate et du 1,2 propylène diol, présentant de 1 à 4 groupes sulfonés (US-A-4 968 451)
- . les copolymères polyesters à base de motifs propylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate et terminés par des motifs éthyles, méthyles (US-A-4 711 730) ou des oligomères polyesters terminés par des groupes alkylpolyéthoxy (US-A-4 702 857) ou des groupes anioniques sulfopolyéthoxy (US-A-4 721 580), sulfoaroyles (US-A-4 877 896)
- . les copolymères polyesters sulfonés dérivés d'acide, anhydride ou diester téréphtalique, isophtalique et sulfoisophtalique et d'un diol (FR-A-2 720 399)
- AGENTS ANTI-REDEPOSITION, en quantités d'environ 0,01-10% en poids pour une composition détergente en poudre, d'environ 0,01-5% en poids pour une composition détergente liquide, agents tels que

- . les monoamines ou polyamines éthoxylées, les polymères d'amines éthoxylées (US-A-4 597 898, EP-A-11 984)
- . la carboxyméthylcellulose
- . les oligomères polyesters sulfonés obtenus par condensation de l'acide isophtalique, 5 du sulfosuccinate de diméthyle et de diéthylène glycol (FR-A-2 236 926)
- . les polyvinylpyrrolidones
- AGENTS CHELATANTS du fer et du magnésium, en quantités de l'ordre de 0,1-10%, de préférence de l'ordre de 0,1-3% en poids, agents tels que
- . les aminocarboxylates tels que les éthylènediaminetétraacétates, hydroxyéthyl 10 éthylènediaminetriacétates, nitrilotriacétates
- . les aminophosphonates tels que les nitrilotris(méthylène phosphonates)
- . les composés aromatiques polyfonctionnels tels que les dihydroxydisulfobenzènes
- AGENTS DISPERSANTS POLYMERIQUES, en quantité de l'ordre de 0,1-7% en poids, pour contrôler la dureté en calcium et magnésium, agents tels que
- 15 . les sels hydrosolubles d'acides polycarboxyliques de masse moléculaire de l'ordre de 2000 à 100 000, obtenus par polymérisation ou copolymérisation d'acides carboxyliques éthyléniquement insaturés tels que acide acrylique, acide ou anhydride maléique, acide fumarique, acide itaconique, acide aconitique, acide mesaconique, acide citraconique, acide méthylènemalonique , et tout particulièrement les polyacrylates de masse 20 moléculaire de l'ordre de 2 000 à 10 000 (US-A-3 308 067), les copolymères d'acide aryle et d'anhydride maléique de masse moléculaire de l'ordre de 5 000 à 75 000 (EP-A-66 915)
- . les polyéthylèneglycols de masse moléculaire de l'ordre de 1000 à 50 000
- AGENTS DE FLUORESCENCE (BRIGHTENERS), en quantité d'environ 0,05-1,2% en 25 poids, agents tels que
- les dérivés de stilbène, pyrazoline, coumarine, acide fumarique, acide cinnamique, , azoles, methinecyanines, thiophènes ... ("The production and application of fluorescent brightening agents" - M. Zahradnik, publié par John Wiley & Sons, New York-1982-)
- AGENTS SUPPRESSEURS DE MOUSSES, en quantités pouvant aller jusqu'à 5% en 30 poids, agents tels que
- . les acides gras monocarboxyliques en C₁₀-C₂₄ ou leurs sels alcalins, d'ammonium ou alcanolamines, les triglycérides d'acides gras
- . les hydrocarbures saturés ou insaturés aliphatiques, alicycliques, aromatiques ou hétérocycliques, tels que les paraffines, les cires
- 35 . les N-alkylaminotriazines
- . les monostéarylphosphates, les monostéaryl alcool phosphates
- . les huiles ou résines polyorganosiloxanes éventuellement combinées avec des particules de silice

- AGENTS ADOUCISSANTS, en quantités d'environ 0,5-10% en poids, agents tels que les argiles
 - ENZYMES en quantité pouvant aller jusqu'à 5mg en poids, de préférence de l'ordre de 0,05-3mg d'enzyme active /g de composition détergente, enzymes telles que
 - 5 . les protéases, amylases, lipases, cellulases, peroxydases (US-A-3 553 139, US-A-4 101 457, US-A-4 507 219, US-A-4 261 868
 - AUTRES ADDITIFS tels que
 - . des alcools (méthanol, éthanol, propanol, isopropanol, propanediol, éthylène glycol, glycérine)
 - 10 . des agents tampons
 - . des parfums
 - . des pigments
- L'agent antisalissure peut également être mis en oeuvre au rinçage et/ou adoucissage par l'intermédiaire d'une formulation liquide de rinçage et/ou d'adoucissage
- 15 d'articles, le milieu de traitement étant constitué par le bain de rinçage et/ou d'adoucissage.
- Les compositions liquides de rinçage et/ou adoucissage peuvent contenir de l'ordre de 0,02 à 20% de leur poids dudit agent antisalissure.
- A côté dudit agent antisalissure, peuvent être présents d'autres additifs du type
- 20 - associations d'agents tensio-actifs anioniques (lauryléther sulfate ...), non-ioniques (alcools gras éthoxylés ...) et cationiques (diester de triéthanolamine quaternisé par du diméthylsulfate, N-méthylimidazoline tallow ester méthyl sulfate ...)
- azurants optiques
- enzymes
- 25 Selon l'invention, l'agent antisalissure peut aussi être introduit au séchage dans le linge humide à sécher, par l'intermédiaire d'un support constitué par exemple par une bande de textile non-tissé imprégnée dudit agent antisalissure, support pouvant contenir environ 20% de son poids d'agent antisalissure.
- 30 Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

Formulation d'une composition détergente lave-linge

Composition de la lessive		parties en poids
5	- zéolithe 4A	25
	- carbonate léger	15
	- disilicate R2A	5
	- copolymère acrylique/maleique SOKALAN CP5 (BASF)	5
	- sulfate de Na	10,7
10	- carboxyméthylcellulose	1
	- perborate monohydraté	15
	- tetraacétyléthylènediamine	5
	- dodécylbenzènesulfonate linéaire	6
	- SYNPERONIC A3 (alcool gras en C12-C15 éthoxylé à 3 OE	3
15	- SYNPERONIC A9 (alcool gras en C12-C15 éthoxylé à 9 OE	9
	- enzyme Esperase 4,0 T	0,3

PROPRIETES ANTISALISSURES

Test

Prétraitement du coton au rinçage :

Quatre éprouvettes en coton CN1 de dimension 10x12 cm, sont utilisées.

- 20 Deux éprouvettes déjà lavées sont introduites dans un TERGOTOMETRE ; l'agent antissalissure en poudre est ajouté, puis 1 litre d'eau (30°TH).

Le prétraitement au rinçage est effectué à 100 cycles/minute pendant 20 minutes à 40°C.

- 25 Les deux autres éprouvettes sont utilisées comme référence et prétraitées à l'eau seule (30°TH).

Tachage

On dépose 4 gouttes d'huile moteur de vidange sur les éprouvettes prélavées, et, afin d'assurer une bonne fixation de la tache, on place les tissus dans une étuve à 60°C pendant 1 heure.

- 30 Lavage :

On effectue le lavage à 40°C pendant 20 minutes, à l'aide de 5g de la lessive décrite ci-dessus pour 1 litre d'eau de 30°TH, puis 3 rinçages de 5 minutes à l'eau froide et 2 séchages sous glaceuse.

Evaluation

- 35 La réflectance des tissus avant et après lavage est mesurée à l'aide du colorimètre DR. LANGE/LUCI 100.

L'efficacité de l'agent antissalissure testé, est appréciée par le % d'élimination des taches calculées par la formule

$$E \text{ en } \% = 100 \times (R3-R2)/(R1-R2)$$

R1 représentant la réflectance avant lavage du tissu non sali

R2 représentant la réflectance, avant lavage, du tissu sali

R3 représentant la réflectance, après lavage, du tissu sali.

- 5 Pour chaque produit testé, on calcule la moyenne du % d'élimination des taches.

Exemples 1 et 2

Les agents antisalissure testés sont

- 10 . le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) de HLB = 24, à raison de 0,1 g/l d'eau
 . le bromure de tétradécyltriméthylammonium (TTAB) de HLB = 14, à raison de 1 g/l d'eau.

Les résultats observés sur les éprouvettes prétraitées, comparés à ceux observés sur les éprouvettes de référence sont les suivants

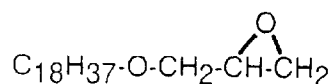
éprouvettes testées	E en %
celles de référence	57
celles traitées CTAB	68
celles traitées TTAB	72

15

Exemple 3

L'agent antisalissure testé est un alkylguar cationique (AGC), présentant une viscosité à 1% dans l'eau de 1000 mPa.s., contenant 1,7% en poids d'azote dérivé du chlorure d'hydroxypropyltriméthylammonium et présentant des groupes alkyles dérivés de l'époxyde de formule

20



- 25 Il est mis en oeuvre à raison de 2 g/l d'eau.

Les résultats observés sur les éprouvettes prétraitées, comparés à ceux observés sur les éprouvettes de référence sont les suivants

éprouvettes testées	E en %
celles de référence	57
celles traitées AGC	65

Exemple 4Synthèse d'un alcool polyvinylique (PVOH) modifié par des motifs porteurs de fonction cationique et de motifs à caractère hydrophobe

- Modification par des motifs porteurs de fonction cationique -

- 5 Dans un ballon tricol, on introduit 40g d'alcool polyvinylique de masse molaire 15 000 et présentant un taux d'hydrolyse de 88%. Le polymère est ensuite dissous sous atmosphère inerte, à 40°C dans 200g d'eau.

On introduit ensuite 5,2g de soude en pastille, puis 97,6g d'une solution aqueuse de (2,3-époxypropyle) chlorure de triméthylammonium à 70% (0,45 moles) sont injectés
10 lentement dans le milieu réactionnel. Le milieu est maintenu pendant 8h à 40°C, puis refroidi et neutralisé avec de l'acide acétique. Le polymère est alors séparé du milieu réactionnel par précipitation dans l'éthanol puis filtration.

Après séchage pendant une nuit à 45°C, le produit est analysé par RMN ^1H dans D_2O .

- La proportion de groupements ammonium greffés est alors obtenue en comparant
15 l'intégrale des protons CH_2 de l'alcool polyvinylique (entre 1,2 et 1,5 ppm) avec celle des protons de l'ammonium $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+]$ à 3,1 ppm.

Le rapport $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ / \text{PVOH}$ est de 1/26.

- Modification par des motifs hydrophobes -

- 10g du PVOH ainsi modifié par des motifs porteurs de fonction cationique sont introduits
20 dans un ballon tricol purgé à l'argon ; on introduit ensuite 50ml de diméthylsulfoxyde contenant 200ppm d'eau.

Le mélange est chauffé à 90°C pour dissoudre le polymère.

On charge ensuite 0,585g ($2,77 \cdot 10^{-3}$ mole) de dodécyl isocyanate.

- Le milieu réactionnel est maintenu à 90°C pendant 8 heures, puis le polymère est
25 séparé par précipitation avec l'acétate d'éthyle.

Après séchage sous vide pendant une nuit à 45°C, le produit est analysé par RMN ^1H dans D_2O .

- La proportion de motifs hydrophobes greffés est alors obtenue en comparant l'intégrale des protons CH_2 de l'alcool polyvinylique (entre 1,2 et 1,5 ppm) avec celle du méthyl en
30 bout de chaîne de l'alkyle (à 0,8ppm) ou encore avec celle du groupement méthylène de la chaîne alkyle en alpha du groupement carbamate (à 2,9ppm).

La teneur en motifs alkyl par rapport à 100 motifs vinyliques (unités monomères) est de 1%.

Exemple 5

Les performances de l'agent antisalissure préparé à l'exemple 4 sont évaluées à 0,2g/l d'eau, vis-à-vis de l'huile de vidange et d'une salissure pigmentaire violette (huile d'olive colorée par un pigment organique violet).

- 5 Les résultats observés sur les éprouvettes prétraitées, comparés à ceux observés sur les éprouvettes d référence sont les suivants

éprouvettes testées	E en % huile de vidange	E en % pigment violet
celles de référence	44	79
celles traitées	58	88

REVENDEICATIONS

1) Procédé de traitement antisalissure des articles à base de coton tissé, par dépôt sur ledit article, au cours d'une ou d'opération(s) de lavage, rinçage et/ou
5 adoucissage ou séchage, d'un agent antisalissure amphiphile soluble ou dispersible dans le milieu de traitement, ledit agent anti-salissure présentant

. au moins un motif porteur d'une fonction (FAd.) susceptible de s'adsorber sur la surface du coton par interaction électrostatique

. et au moins un motif à caractère hydrophobe (MH) susceptible de configurer ledit
10 agent à l'interface coton/eau, ledit motif (MH) pouvant être lui-même un des constituants du motif porteur d'une fonction (FAd.) ou pouvant être lié chimiquement au motif porteur d'une fonction (FAd.) par l'intermédiaire d'une chaîne hydrophile, ledit agent anti-salissure étant mis en oeuvre au lavage par l'intermédiaire d'une formulation de lavage, au rinçage et/ou adoucissage par l'intermédiaire d'une
15 formulation de rinçage et/ou d'adoucissage ou au séchage par l'intermédiaire d'un support absorbant.

2) Procédé selon la revendication 1), caractérisé en ce que ledit motif porteur d'une fonction (FAd.) susceptible de s'adsorber sur la surface du coton par interaction
20 électrostatique est un motif porteur d'une fonction à caractère cationique (MC) et son contre-ion.

3) Procédé selon la revendication 1) ou 2), caractérisé en ce que les articles à traiter renferment au moins 35% en poids de coton.

25

4) Procédé selon la revendication 2) ou 3), caractérisé en ce que les fonctions à caractère cationique sont des groupements ammonium, phosphonium ou des groupements dérivés de bases de Lewis.

5) Procédé selon l'une quelconque des revendications 2) à 4), caractérisé en ce que le contre-ion du motif porteur d'une fonction à caractère cationique (MC) est un ion halogénure, acétate, sulfate, sulfonate, phosphate.

30

6) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 5), caractérisé en ce
35 que le motif à caractère hydrophobe (MH) est un groupement alkyle, alcényle, linéaire, ramifié ou cyclique, ou aryle, contenant au moins 4 atomes de carbone, de préférence de 8 à 20 atomes de carbone.

7) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 6), caractérisé en ce que la chaîne hydrophile liant le ou les motif(s) porteur(s) d'une fonction susceptible de s'adsorber sur la surface du coton par interaction électrostatique au(x) motif(s) à caractère hydrophobe (MH) est constituée de motifs oligomères ou polymères hydrocarbonés hydrophiles semblables ou différents.

8) Procédé selon la revendication 7), caractérisé en ce que lesdits motifs oligomères ou polymères hydrocarbonés hydrophiles semblables ou différents dérivent de polysaccharides, polyoxyalkylèneglycols, copolyesters, copolyesters sulfonés, alcools polyvinyliques et leurs copolymères, polymères et copolymères acryliques, portant éventuellement des fonctions sulfonates, carboxylates, phosphates.

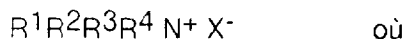
9) Procédé selon l'une quelconque des revendications 2) à 8), caractérisé en ce que ledit agent anti-salissure renferme de l'ordre de 0,1 à 40 % de son poids de fonctions cationiques.

10) Procédé selon l'une quelconque des revendications 2) à 9), caractérisé en ce que les fonctions cationiques de l'agent antisalissure sont des fonctions ammonium et représentent de l'ordre de 0,01 à 4 gramme(s) d'azote pour 100 grammes d'agent antisalissure.

11) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 10), caractérisé en ce que les quantités de motifs à caractère hydrophobe (MH) sont telles que ledit agent antisalissure présente une balance hydrophile/hydrophobe supérieure à 15.

12) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 6) ou 9) à 11), caractérisé en ce que l'agent antisalissure amphiphile mis en oeuvre est un agent tensio-actif cationique.

13) Procédé selon la revendication 12), caractérisé en ce que l'agent antisalissure amphiphile tensio-actif cationique a pour formule



. R^1 , R^2 et R^3 sont semblables ou différents et représentent H ou un radical alkyle contenant moins de 4 atomes de carbone, de préférence 1 ou 2 atome(s) de carbone

. R^4 représente un radical alkyle contenant plus de 4 atomes de carbone, de préférence de l'ordre de 8 à 20 atomes de carbone

. X^- est un ion halogénure, bromure de préférence, acétate, sulfate.

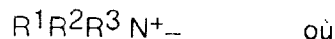
14) Procédé selon la revendication 13), caractérisé en ce que l'agent antissalissure tensio-actif cationique est le bromure de dodécyltriméthylammonium, de tétradécyltriméthylammonium ou de cétyltriméthylammonium.

5 15) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 11), caractérisé en ce que l'agent antissalissure est un oligomère ou un polymère formé d'un tronc oligomère ou polymère hydrocarboné hydrophile présentant dans sa chaîne ou en ramification des motifs porteurs d'une fonction à caractère cationique (MC) avec son contre-ion et des motifs à caractère hydrophobe (MH).

10 16) Procédé selon la revendication 15), caractérisé en ce que l'agent antissalissure oligomère ou polymère est un guar alkyl cationique, un hydroxypropylguar alkyl cationique.

15 17) Agent antissalissure des articles à base de coton tissé, susceptible d'être mis en oeuvre pour réaliser le procédé faisant l'objet de la revendication 15), caractérisé en ce qu'il est constitué d'un oligomère, polymère ou copolymère présentant
 . au moins un motif porteur d'une fonction à caractère cationique (MC) susceptible de s'adsorber sur la surface du coton et son contre-ion
 20 . et au moins un motif à caractère hydrophobe (MH) contenant au moins 4 atomes de carbone, de préférence de 8 à 20 atomes de carbone, susceptible de configurer ledit agent à l'interface coton/eau, lié chimiquement au motif porteur d'une fonction à caractère cationique (MC) par l'intermédiaire d'une chaîne hydrophile constituée par un oligomère, polymère ou copolymère de l'alcool vinylique.

25 18) Agent salissure selon la revendication 17), caractérisé en ce que les fonctions à caractère cationique (MC) sont des fonctions ammonium de formule



R^1, R^2 et R^3

30 . sont semblables ou différents et représentent H ou un radical alkyle contenant moins de 4 atomes de carbone, de préférence 1 ou 2 atome(s) de carbone, éventuellement substitué, notamment par une ou plusieurs fonction(s) hydroxyle(s),
 . ou bien forment ensemble, avec l'atome d'azote N^+ , au moins un cycle aromatique ou non aromatique,
 35 lesdites fonctions à caractère cationique (MC) étant liées chimiquement à la chaîne oligomère, polymère ou copolymère de l'alcool polyvinylique directement par liaison C-C ou indirectement par l'intermédiaire d'un groupement bivalent ou polyvalent hydrocarboné contenant au moins un hétéroatome.

19) Agent antisalissure selon la revendication 18), caractérisé en ce que les fonctions ammonium dérivent du chlorure ou bromure de glycidyltriméthylammonium, chlorure du chloro-1, hydroxy-2 propyl triméthylammonium.

5

20) Agent antisalissure selon l'une quelconque des revendications 17) à 19), caractérisé en ce que les motifs à caractère hydrophobe (MH) sont des radicaux alkyles linéaires ou ramifiés, linéaires de préférence, liés chimiquement à la chaîne oligomère, polymère ou copolymère de l'alcool polyvinylique directement par liaison C-C ou
10 indirectement par l'intermédiaire d'un groupement bivalent ou polyvalent hydrocarboné contenant au moins un hétéroatome.

21) Agent antisalissure selon l'une quelconque des revendications 17) à 20), caractérisé en ce qu'il contient de l'ordre de 0,1 à 10 , de préférence de 1 à 6 motifs
15 porteurs d'une fonction à caractère cationique (MC) pour 100 unités monomères de l'oligomère, du polymère ou du copolymère d'alcool polyvinylique, et de 0,01 à 10 , de préférence de 0,1 à 5 motifs à caractère hydrophobe (MH) pour 100 unités monomères du polymère ou copolymère d'alcool polyvinylique.

20 22) Procédé de traitement antisalissure des articles à base de coton tissé, par dépôt sur ledit article, au cours d'une ou d'opération(s) de lavage, rinçage et/ou adoucissage ou séchage, de l'agent antisalissure faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 17) à 21).

25 23) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 16) ou 22), caractérisé en ce que ledit agent antisalissure est mis en oeuvre à raison d'environ 0,05 à 5 gramme(s) par litre de milieu de traitement.

30 24) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 17) ou 22), caractérisé en ce que ledit agent antisalissure est mis en oeuvre au cours d'une opération de lavage par l'intermédiaire d'une formulation de lavage en poudre ou liquide contenant de l'ordre de 0,02 à 20% de son poids dudit agent antisalissure.

35 25) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 17) ou 22), caractérisé en ce que ledit agent antisalissure est mis en oeuvre au cours d'une opération de rinçage et/ou adoucissage par l'intermédiaire d'une formulation de rinçage et/ou adoucissage contenant de l'ordre de 0,02 à 20% de son poids dudit agent antisalissure.

- 26) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 17) ou 22), caractérisé en ce que ledit agent antisalissure est mis en oeuvre au cours d'une opération de séchage par l'intermédiaire d'un support constitué par une bande de textile
- 5 non-tissé imprégnée dudit agent antisalissure, support contenant de l'ordre de 20% de son poids dudit agent antisalissure.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 97/00304

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C11D1/62 C11D1/60 C11D3/22 C11D3/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 597 416 A (DIEHL FRANCIS L.) 3 August 1971 see column 1, line 20 - line 50 see column 3, line 12 - column 5, line 26 see column 9, line 1 - line 72 see claim 1 ---	1,2,4,5, 7-9,12, 24
X	US 4 214 997 A (MORRIS RONALD M. ET AL.) 29 July 1980 see column 3, line 33 - column 5, line 18 see example 1 see claims --- -/--	1,2,4-6, 9,12-14, 25

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 23 June 1997	Date of mailing of the international search report 02.07.1997
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer Serbetsoglou, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/FR 97/00304

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 741 842 A (ADAMS RICHARD P.) 3 May 1988 see column 1, line 5 - line 12 see examples 1,2 see claims 1,11 ---	1-6,24
A	GB 916 555 A (BRITISH NYLON SPINNERS LTD.) 23 January 1963 see page 1 ---	1,2,4-6, 12,13,24
A	EP 0 398 137 A (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 22 November 1990 see page 10, line 10 - page 13, line 8 see claim 1 ---	1,2,4,7, 8
A	US 4 873 003 A (O'LENICK JR. A.J. ET AL.) 10 October 1989 see column 5, line 35 - column 6, line 63; claims 1-3 ---	1,2,4,5, 7,8
A	US 4 830 784 A (MEFFERT ALFRED ET AL.) 16 May 1989 see column 6, line 41 - column 11, line 25; claim 1 ---	1,2,4,5, 7,8
A	US 4 576 729 A (PASZEK LEON E. ET AL.) 18 March 1986 see claim 10 ---	1,2
A	US 4 179 382 A (RUDKIN A.L. ET AL.) 18 December 1979 see column 3, line 14 - column 11, line 10; claim 1 -----	1,2,4-8, 12-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/00304

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3597416 A	03-08-71	NONE	

US 4214997 A	29-07-80	BE 871575 A	26-04-79
		CA 1105346 A	21-07-81
		CH 638577 A	30-09-83
		DE 2846047 A	03-05-79
		FR 2407261 A	25-05-79
		GB 2006811 A,B	10-05-79
		LU 80424 A	15-06-79
		NL 7810618 A	01-05-79

US 4741842 A	03-05-88	AT 396479 B	27-09-93
		AU 596142 B	26-04-90
		AU 6802087 A	30-07-87
		BE 1002175 A	02-10-90
		BR 8700328 A	08-12-87
		CA 1283759 A	07-05-91
		CH 672139 A	31-10-89
		DE 3702173 A	30-07-87
		EG 18019 A	30-12-91
		FR 2593517 A	31-07-87
		GB 2185760 A,B	29-07-87
		HK 2293 A	21-01-93
		JP 62215698 A	22-09-87
		NL 8700193 A	17-08-87
		SE 8700283 A	28-07-87

GB 916555 A		BE 604277 A	
		DE 1120625 B	
		FR 1302446 A	28-12-62
		NL 265133 A	

EP 0398137 A	22-11-90	AU 5518290 A	22-11-90
		CA 2016423 A,C	19-11-90
		CN 1048072 A	26-12-90
		JP 3051373 A	05-03-91
		US 5405542 A	11-04-95

US 4873003 A	10-10-89	US 4738787 A	19-04-88
		US 4804483 A	14-02-89

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/00304

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4830784 A	16-05-89	DE 3606729 A	03-09-87
		WO 8705321 A	11-09-87
		WO 8705344 A	11-09-87
		EP 0235679 A	09-09-87
		EP 0235686 A	09-09-87
		EP 0258351 A	09-03-88
		EP 0259486 A	16-03-88
		JP 63502761 T	13-10-88
		JP 63502671 T	06-10-88

US 4576729 A	18-03-86	CA 1224997 A	04-08-87
		AU 568865 B	14-01-88
		AU 3124784 A	14-02-85
		EP 0133900 A	13-03-85

US 4179382 A	18-12-79	GB 1604030 A	02-12-81
		BR 7807644 A	31-07-79
		CA 1111617 A	03-11-81
		DE 2849931 A	23-05-79
		FR 2409302 A	15-06-79
		JP 54106696 A	21-08-79

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: de Internationale No

PC 1/FR 97/00304

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C11D1/62 C11D1/60 C11D3/22 C11D3/37

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C11D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 3 597 416 A (DIEHL FRANCIS L.) 3 Août 1971 voir colonne 1, ligne 20 - ligne 50 voir colonne 3, ligne 12 - colonne 5, ligne 26 voir colonne 9, ligne 1 - ligne 72 voir revendication 1 ---	1,2,4,5, 7-9,12, 24
X	US 4 214 997 A (MORRIS RONALD M. ET AL.) 29 Juillet 1980 voir colonne 3, ligne 33 - colonne 5, ligne 18 voir exemple 1 voir revendications --- -/-	1,2,4-6, 9,12-14, 25

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 Juin 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

02.07.1997

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Serbetsoglou, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der le Internationale No
PCT/FR 97/00304

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 741 842 A (ADAMS RICHARD P.) 3 Mai 1988 voir colonne 1, ligne 5 - ligne 12 voir exemples 1,2 voir revendications 1,11 ---	1-6,24
A	GB 916 555 A (BRITISH NYLON SPINNERS LTD.) 23 Janvier 1963 voir page 1 ---	1,2,4-6, 12,13,24
A	EP 0 398 137 A (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 22 Novembre 1990 voir page 10, ligne 10 - page 13, ligne 8 voir revendication 1 ---	1,2,4,7, 8
A	US 4 873 003 A (O'LENICK JR. A.J. ET AL.) 10 Octobre 1989 voir colonne 5, ligne 35 - colonne 6, ligne 63; revendications 1-3 ---	1,2,4,5, 7,8
A	US 4 830 784 A (MEFFERT ALFRED ET AL.) 16 Mai 1989 voir colonne 6, ligne 41 - colonne 11, ligne 25; revendication 1 ---	1,2,4,5, 7,8
A	US 4 576 729 A (PASZEK LEON E. ET AL.) 18 Mars 1986 voir revendication 10 ---	1,2
A	US 4 179 382 A (RUDKIN A.L. ET AL.) 18 Décembre 1979 voir colonne 3, ligne 14 - colonne 11, ligne 10; revendication 1 -----	1,2,4-8, 12-18

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

D...de Internationale No

PCT/FR 97/00304

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3597416 A	03-08-71	AUCUN	
US 4214997 A	29-07-80	BE 871575 A CA 1105346 A CH 638577 A DE 2846047 A FR 2407261 A GB 2006811 A,B LU 80424 A NL 7810618 A	26-04-79 21-07-81 30-09-83 03-05-79 25-05-79 10-05-79 15-06-79 01-05-79
US 4741842 A	03-05-88	AT 396479 B AU 596142 B AU 6802087 A BE 1002175 A BR 8700328 A CA 1283759 A CH 672139 A DE 3702173 A EG 18019 A FR 2593517 A GB 2185760 A,B HK 2293 A JP 62215698 A NL 8700193 A SE 8700283 A	27-09-93 26-04-90 30-07-87 02-10-90 08-12-87 07-05-91 31-10-89 30-07-87 30-12-91 31-07-87 29-07-87 21-01-93 22-09-87 17-08-87 28-07-87
GB 916555 A		BE 604277 A DE 1120625 B FR 1302446 A NL 265133 A	28-12-62
EP 0398137 A	22-11-90	AU 5518290 A CA 2016423 A,C CN 1048072 A JP 3051373 A US 5405542 A	22-11-90 19-11-90 26-12-90 05-03-91 11-04-95
US 4873003 A	10-10-89	US 4738787 A US 4804483 A	19-04-88 14-02-89

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs au .membres de familles de brevets

Denr e Internationale No

PCT/FR 97/00304

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4830784 A	16-05-89	DE 3606729 A	03-09-87
		WO 8705321 A	11-09-87
		WO 8705344 A	11-09-87
		EP 0235679 A	09-09-87
		EP 0235686 A	09-09-87
		EP 0258351 A	09-03-88
		EP 0259486 A	16-03-88
		JP 63502761 T	13-10-88
JP 63502671 T	06-10-88		

US 4576729 A	18-03-86	CA 1224997 A	04-08-87
		AU 568865 B	14-01-88
		AU 3124784 A	14-02-85
		EP 0133900 A	13-03-85

US 4179382 A	18-12-79	GB 1604030 A	02-12-81
		BR 7807644 A	31-07-79
		CA 1111617 A	03-11-81
		DE 2849931 A	23-05-79
		FR 2409302 A	15-06-79
		JP 54106696 A	21-08-79
